

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年8月29日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/066452 A1(51) 国際特許分類⁷: C07D 307/30, 307/18, 307/42, 307/12[JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町
1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01564

(22) 国際出願日: 2002年2月21日 (21.02.2002)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥
本鋼業ビル Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-045232 2001年2月21日 (21.02.2001) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝
子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)
[JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目
12番1号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

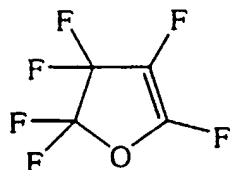
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 秀一
(OKAMOTO, Hidekazu) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川
県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株
式会社内 Kanagawa (JP). 岡添 隆 (OKAZOE, Takashi)
[JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町
1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 渡邊
邦夫 (WATANABE, Kunio) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川
県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株
式会社内 Kanagawa (JP). 伊藤 昌宏 (ITO, Masahiro)添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING FLUORINATED CYCLIC ETHERS AND USE THEREOF

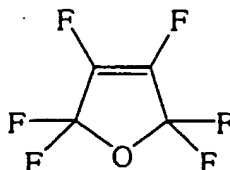
(54) 発明の名称: フッ素化環状エーテルの製造方法およびその用途

 $A^F COX$

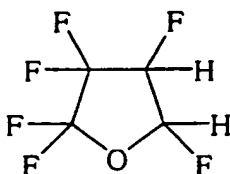
(5)



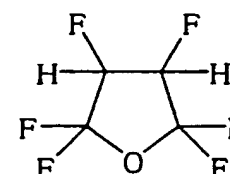
(6a)



(6b)



(7a)



(7b)

X represents fluorine or $-O^+M^+$ (wherein M^+ represents a counter ion).(57) Abstract: Processes for producing
a useful, fluorinated, unsaturated,
cyclic ether and a useful fluorinated,
saturated, cyclic ether from inexpensive
materials; an effective use of the
fluorinated, unsaturated, cyclic ether
and the fluorinated, saturated, cyclic
ether; and a novel compound which
is useful as an intermediate for these
ethers. A compound (5) shown below
is thermally decomposed to obtain at
least one fluorinated, unsaturated, cyclic
ether selected between the compound
(6a) and compound (6b) shown below.
Reducing the fluorinated, unsaturated,
cyclic ether gives at least one fluorinated,
saturated, cyclic ether selected between
the compound (7a) and compound (7b)
shown below. In the formula (5), A^F
represents perfluorotetrahydrofuryl and

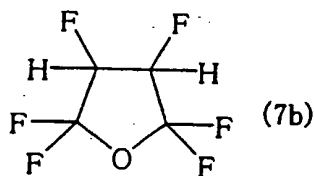
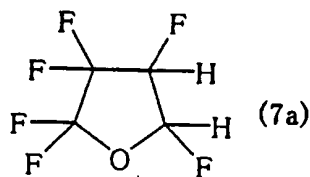
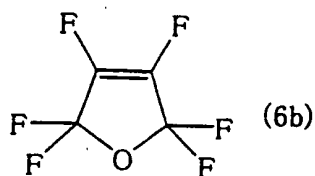
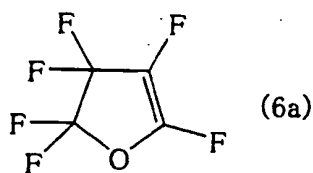
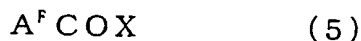
[続葉有]



(57) 要約:

安価な原料から有用なフッ素化環状不飽和エーテルおよびフッ素化飽和環状エーテルを製造する方法を提供する。さらにフッ素化環状不飽和エーテルおよびフッ素化飽和環状エーテルの有用な用途、およびこれらの製造中間体として有用な新規な化合物を提供する。

すなわち本発明は、下記化合物 (5) を熱分解して下記化合物 (6a) および下記化合物 (6b) から選ばれる 1 種以上のフッ素化不飽和環状エーテルを得る。さらにフッ素化不飽和環状エーテルの還元反応を行って、下記化合物 (7a) および下記化合物 (7b) から選ばれる 1 種以上のフッ素化飽和環状エーテルを得る。ただし、 A^F はペルフルオロテトラヒドロフラニル基、X はフッ素原子または $-O^-M^+$ (ただし、 M^+ は対イオンを示す。) を示す。



明 細 書

フッ素化環状エーテルの製造方法およびその用途

<技術分野>

本発明は、工業的に有用なフッ素化環状不飽和エーテルおよびフッ素化飽和環状エーテル（以下、これらをまとめてフッ素化環状エーテルという）の製造方法およびその用途、および該フッ素化環状エーテルの製造中間体として有用な新規な化合物に関する。

<背景技術>

フッ素化環状エーテルの合成法としては次の方法が知られている。

(1) テトラヒドロフランを C_2F_4 と反応させる方法（*Journal of Chemical Soc. C*, 1969, (13), 1739）。しかしこの方法では30以上の化合物が生成し、目的物の選択性がきわめて低くなる問題があった。

(2) ペルフルオロ（テトラヒドロフラニル-2-カルボン酸）のカリウム塩を K_2CO_3 存在下に熱分解する方法（*Zh. Org. Khim.*, 1977, 13 (12), 2573）。しかし、ペルフルオロ（テトラヒドロフラニル-2-カルボン酸）のカリウム塩は入手が困難であり、該方法を工業的な製造に適用することは困難であった。

すなわち、従来のフッ素化環状エーテルの製造方法は、収率が低い、スケールアップが困難である、高価な原料が必要である等の問題があり、工業的に実施可能な製造可能な方法は知られていなかった。

本発明は、工業的实施に適した方法であり、かつ、経済的に有利な方法で、収率よくフッ素化環状エーテルを製造する方法の提供を課題とする。

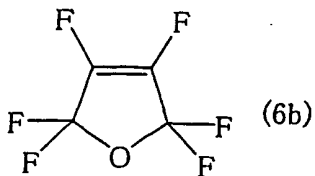
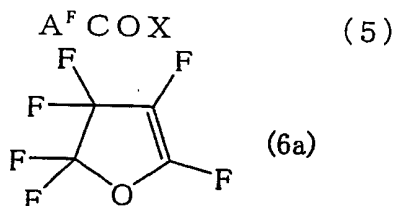
<発明の開示>

本発明は、安価に入手可能な化合物を用いて、機能剤等として有用なフッ素化環状エーテルを製造する方法を提供する。さらに、該製造方法におけるエステル分解反応の工程で得たフルオリド化合物をリサイクルすることによる、工業的に有用な連続プロセスを提供する。さらに本発明はフッ素化環状エーテルの製造中間体として有用な新規化合物を提供する。さらに、本発明によって製造されるフッ素化環状エーテルが、クロロフルオロカーボン類（CFC）の代替化合物として優れた特性を持ち、オゾン破壊係数（ODP）がゼロであり、地球温暖化係数（GWP）もきわめて小さい化合物であることを見出し、このフッ素化環状エーテルを用いた有用な用途を提供する。

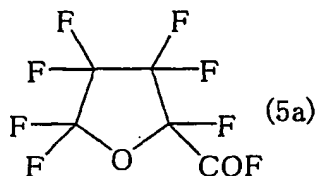
すなわち本発明は、以下の構成からなる各発明を提供する。

1. 下式（5）で表される化合物を熱分解して下式（6a）で表される化合物および下式（6b）で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化不飽和環状エーテルを得ることを特徴とするフッ素化不飽和環状エーテルの製造方法。

ただし、 A^F はペルフルオロテトラヒドロフリル基を示す。Xはフッ素原子または $-O^-M^+$ （ただし、 M^+ は対イオンを示す。）を示す。

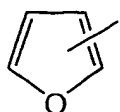
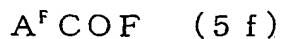
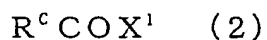
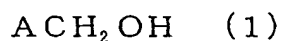


2. 式 (5) で表される化合物が、下式 (5 a) で表される化合物である前記 1 に記載の製造方法。

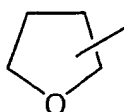


3. 式 (5) で表される化合物における X がフッ素原子である下式 (5 f) で表される化合物が、下式 (1) で表される化合物と下式 (2) で表される化合物を反応させて下式 (3) で表される化合物とし、該式 (3) で表される化合物をフッ素化して下式 (4) で表される化合物とし、該式 (4) で表される化合物のエステル結合を分解反応させて得た化合物である前記 1 または 2 に記載の製造方法。

ただし、 A^F は前記と同じ意味を示す。 R^c は 1 価有機基を示す。 R^{cF} は R^c と同一の 1 価有機基、または、 R^c がフッ素化された 1 価有機基を示す。 X^1 はハロゲン原子を示す。A は下式 (1 a)、下式 (1 b)、下式 (1 c)、および下式 (1 d) から選ばれる式で表される基、または該選ばれる式中の水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された式で表される基を示す。



(1a)



(1b)



(1c)

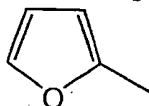


(1d)

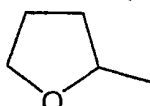
4. 式 (1) で表される化合物が下式 (1) で表される化合物であり、式 (3) で表される化合物が下式 (3) で表される化合物であり、式 (4) で表される化

化合物における A^F が2-ペルフルオロテトラヒドロフラニル基あり、式(5f)で表される化合物が下式(5a)で表される化合物である前記3に記載の製造方法。

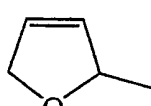
ただし、 R^c は前記と同じ意味を示す。 A^1 は下式(1a-1)、下式(1b-1)、下式(1c-1)、および下式(1d-1)から選ばれる式で表される基、または該選ばれる式中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された式で表される基を示す。



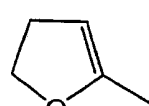
(1a-1)



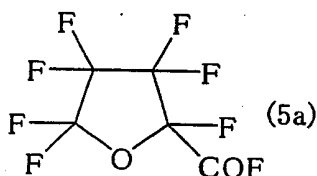
(1b-1)



(1c-1)



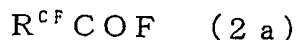
(1d-1)



(5a)

5. 式(3)で表される化合物が、式(4)で表される化合物のエステル結合を分解反応させた反応生成物から式(5)で表される化合物と下式(2a)で表される化合物を得て、該式(2a)で表される化合物を式(1)で表される化合物と反応させて得た化合物である前記3または4に記載の製造方法。

ただし、 R^{cF} は前記と同じ意味を示す。

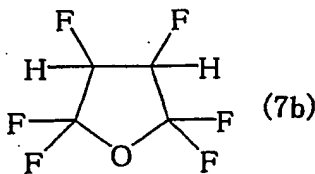
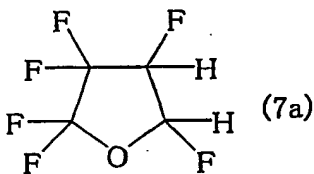
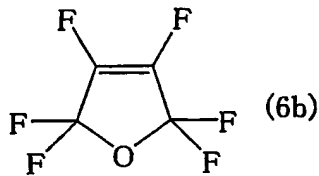
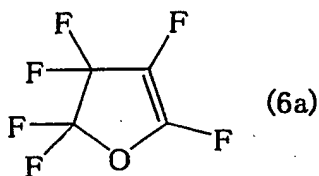
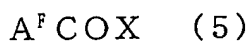


6. フッ素化を、液相中でフッ素と反応させることにより行う前記3、4、または5に記載の製造方法。

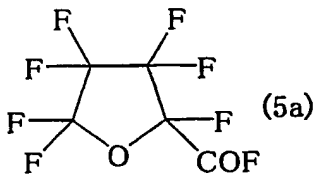
7. 下式(5)で表される化合物を熱分解して下式(6a)で表される化合物および下式(6b)で表される化合物から選ばれる1種以上の化合物を得て、つぎ

に該1種以上の化合物の還元反応を行って、式(6a)で表される化合物が還元された下式(7a)で表される化合物および式(6b)で表される化合物が還元された式(7b)で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化飽和環状エーテルを得ることを特徴とするフッ素化飽和環状エーテルの製造方法。

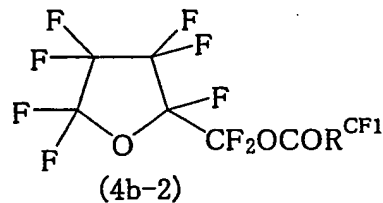
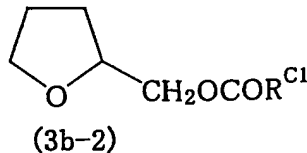
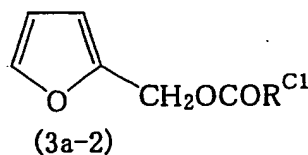
ただし、 A^F およびXは、それぞれ前記と同じ意味を示す。



8. 式(5)で表される化合物が下式(5a)で表される化合物である前記7に記載の製造方法。



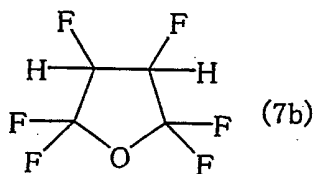
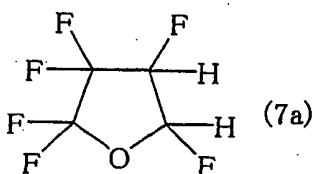
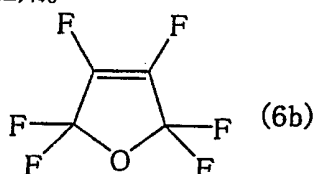
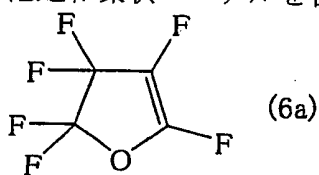
9. 下式で表されるいずれかの化合物。



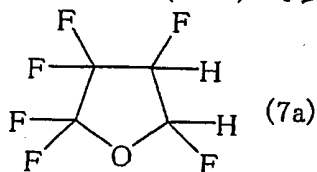
ただし、 R^{Cl1} および R^{CF1} は、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、またはペ

ルフルオロテトラヒドロフラニル基を示す。

10. 下式(6a)で表される化合物および下式(6b)で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化不飽和環状エーテル、または、下式(7a)で表される化合物および下式(7b)で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化飽和環状エーテルを含む機能剤。



11. 下式(7a)で表される化合物を含む機能剤。

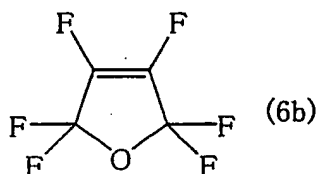
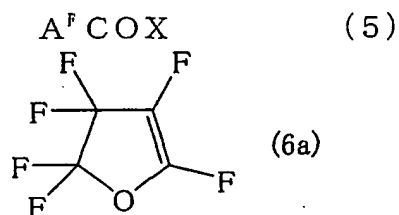


12. 水切り乾燥剤、ドライエッチング剤、または洗浄剤である前記10または11に記載の機能剤。

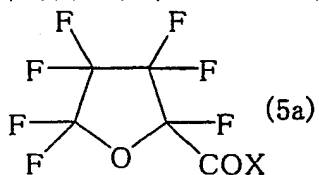
<発明を実施するための最良の形態>

本明細書の以下の説明においては、式(5)で表される化合物を化合物(5)のように記す。他の式で表される化合物においても同様に記す。

本発明においては、下記化合物 (5) を熱分解して下記化合物 (6 a) および下記化合物 (6 b) から選ばれる 1 種以上のフッ素化不飽和環状エーテルを得る。



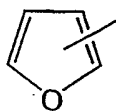
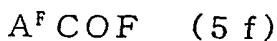
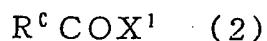
式 (5) 中の A^{F} はペルフルオロテトラヒドロフラニル基を示す。化合物 (5) 中の $-\text{COX}$ 基は、ペルフルオロテトラヒドロフラニル基 (A^{F}) の 2 位に結合していても 3 位に結合していてもよく、2 位に結合しているのが好ましい。すなわち、 A^{F} としては 2-ペルフルオロテトラヒドロフラニル基が好ましく、化合物 (5) としては、下記化合物 (5 a) が好ましい。



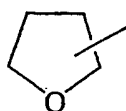
X はフッ素原子または $-\text{O}^-\text{M}^+$ を示す。 M^+ はカルボン酸と塩を形成しうる陽イオンから選択され、アルカリ金属カチオンが好ましく、 K^+ 、 Na^+ が特に好ましい。化合物 (5) における X が $-\text{O}^-\text{M}^+$ である化合物の製造方法としては、化合物 (5) の X がフッ素原子である化合物 (5 f) の $-\text{COF}$ 基を、 $-\text{COOH}$ に変換した後に塩を形成させる方法、または該化合物 (5 f) に 2 倍モル以上の MOH (M は、陽イオンが前記 M^+ であるものであり、アルカリ金属原子が好ましい。) を反応させた後に、減圧下に加熱乾燥させる方法によるのが好ましい。

熱分解反応の基質である化合物 (5) のうち、 X がフッ素原子である下記化合

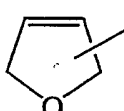
物(5 f)は、化合物(1)と化合物(2)を反応させて化合物(3)とし、該化合物(3)をフッ素化して化合物(4)とし、該化合物(4)のエステル結合を分解反応させて得た化合物であることが好ましい。ただし、 A^F は前記と同じ意味を示す。 R^C は1価有機基を示す。 R^{CF} は R^C と同一の1価有機基、または、 R^C がフッ素化された1価有機基を示す。 X^I はハロゲン原子を示す。 A は下式(1 a)、下式(1 b)、下式(1 c)、および下式(1 d)から選ばれる式で表される基、または該選ばれる式中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された式で表される基を示す。



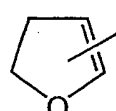
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

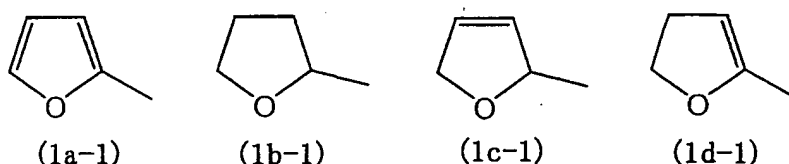
また、化合物(5)の X が $-O^-M^+$ である化合物は、該化合物(5 f)から前記の方法で製造できる。

化合物(1)と化合物(2)とのエステル化反応、化合物(3)のフッ素化反応、および化合物(4)のエステル結合分解反応は、本発明者らによるWO 00/56694に記載される各反応の方法と同様の手法および条件で実施できる。該方法によれば、化合物(5)を、安価な化合物(1)および化合物(2)から極めて効率的かつ工業的に製造できる。

上記の式(1 a)～式(1 d)において、環から伸びる線は結合手であり(結合手が結合する5員環の炭素原子の位置は限定されない。)、かつ、これらの基が1価の基であることを示す。すなわち、化合物(1)は、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が式

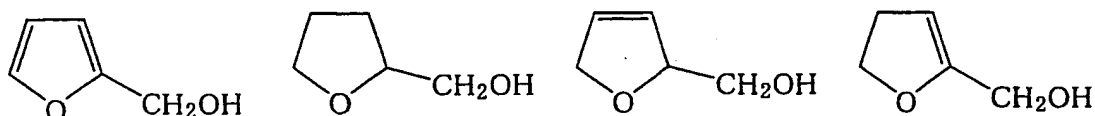
(1 a) ～式 (1 c) で表される基の 2 位または 3 位に結合した化合物、または、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基が式 (1 d) で表されるの基の 2 位～5 位のいずれかに結合した化合物を示す。

A は、2 位に $-\text{CH}_2\text{OH}$ との結合手を有する基、すなわち、下式 (1 a-1)、下式 (1 a-2)、下式 (1 a-3)、および下式 (1 a-4) から選ばれる式で表される基、または、該選ばれる式中の水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された式で表される基 (A^1) が好ましい。



A はフッ素原子を有しない基、すなわち、式 (1 a)、式 (1 b)、式 (1 c)、および式 (1 d) から選ばれる式で表される基が好ましく、特に、式 (1 a) で表される基または式 (1 b) で表される基が好ましく、とりわけ式 (1 a-1) で表される基または式 (1 a-2) で表される基が好ましい。

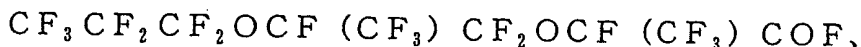
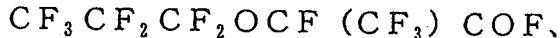
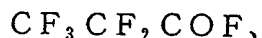
化合物 (1) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



化合物 (1) と反応させる化合物 (2) において、 R^c は 1 価有機基を示す。 R^c としては、フッ素化反応時に用いる液相への溶解性の観点から、その炭素数が 1～20 である基が好ましく、特に炭素数が 1～10 である基が好ましい。さらに R^c としてはフッ素原子を含む基 (すなわち、フルオロ 1 価有機基) であるのが好ましく、フルオロアルキル基、フルオロ (部分クロロアルキル) 基、フル

オロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、フルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、または後述する A^F が好ましい。さらに、 R^C はペルフルオロ1価有機基であるのが好ましく、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、または後述する A^F が特に好ましい。ただし、部分クロロ化された基とは、水素原子が残る程度に塩素置換された基をいう。

化合物（2）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、 A^F は、ペルフルオロテトラヒドロフラニル基を示し、ペルフルオロ（2-テトラヒドロフラニル）基が好ましい。



化合物（2）は、市販品を用いてもよいが、後述する化合物（4）のエステル結合の分解反応において化合物（5）とともに生成しうる化合物である化合物（2a）（ $R^C A^FCOF$ （2a））を用いてもよい。化合物（2）として化合物（2a）を用いる方法は、連続的な製造方法となりうるため、特に好ましい。すなわち、化合物（2）中の R^C は $R^C A^F$ と同一の基であるのが好ましく、特に R^C がペルフルオロ1価有機基であるのが好ましい。該ペルフルオロ1価有機基の好ましい態様は前記のとおりである。

また、化合物（2）における R^C が A^F である場合、すなわち化合物（2）として化合物（5）を用いた場合には、化合物（4）のエステル結合の分解反応による生成物が化合物（5）のみになって、生成物を分離する工程が不要となる利点があり好ましい。

化合物(1)と化合物(2)とのエステル化反応は、溶媒の存在下に実施してもよいが、溶媒の不存在下に実施するのが容積効率の点から好ましい。また、化合物(1)と化合物(2)との反応では、HFが発生するため、HFの捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物(NaF、KF等が好ましい)やトリアルキルアミン等を反応系中に存在させてもよく、HFの捕捉剤を存在させるのが好ましい。また、HFの捕捉剤を使用しない場合には、HFを窒素気流に同伴させて反応系外に排出するのが好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は、化合物(2)に対して1~10倍モルを使用するのが好ましい。

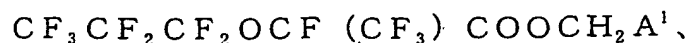
化合物(1)と化合物(2)との反応温度は、 -50°C ~ $+100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力(ゲージ圧、以下同様。)は0~2MPaが好ましい。

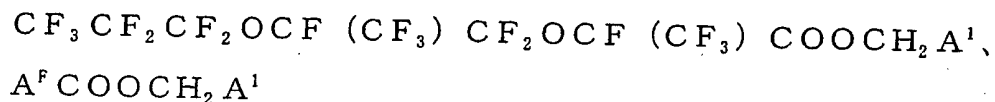
化合物(1)と化合物(2)の量比は、化合物(1)に対する化合物(2)の量を0.5~5倍モルとするのが好ましく、特に1~2倍モルとするのが好ましい。

化合物(1)と化合物(2)との反応で生成した化合物(3)を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよく、次の工程におけるフッ素化反応を安定に行う観点から、該粗生成物中の化合物(3)を分離精製するのが望ましい。

該粗生成物の精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

化合物(3)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、 A^1 および A^F は前記と同じ意味を示す。





本発明においては、化合物(3)をフッ素化する。フッ素化反応の方法としては、 C_6F_6 を用いて行う方法、ECF法、またはフッ素ガスを用いる方法が挙げられ、液相中にフッ素ガスを導入することにより行う液相フッ素化法によるのが好ましい。フッ素化反応では、化合物(3)の分子中にフッ素原子が1原子以上結合する。以下、フッ素化反応を液相フッ素化反応によって実施する態様を例に挙げて説明する。

液相フッ素化反応におけるフッ素ガスは、そのままを用いても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いてもよい。希釈されたフッ素ガスを用いる場合のフッ素ガス濃度は、10 vol %以上とするのが好ましく、20 vol %以上とするのが特に好ましい。

液相としてはフッ素(F_2)を溶解し得る溶媒から形成されるのが好ましい。また溶媒は、化合物(3)の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物(3)を1質量%以上溶解しうる溶媒、特に5質量%以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。溶媒量は、化合物(3)に対して、5倍質量以上が好ましく、特に10～100倍質量が好ましい。

液相フッ素化に用いる溶媒の例としては、ペルフルオロアルカン類、ペルフルオロエーテル類、ペルフルオロポリエーテル類、クロロフルオロカーボン類、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン、不活性流体等が挙げられるが、後述する化合物(4)、化合物(5)または化合物(2a)を用いると、反応後の後処理が容易になる利点があることから特に好ましい。

化合物(3)のフッ素含有量(フッ素含有量とは、分子量に対するフッ素原子の質量の割合)は10質量%以上であるのが好ましく、特に10～86質量%であるのが好ましい。フッ素含有量が少なすぎると液相中への溶解性が極端に低く

なり、フッ素化反応の反応系が不均一になる、連続反応で実施するとき化合物（３）をうまく反応系中にフィードすることができない等の問題がある。また、フッ素含有量の上限は限定されないが、あまりに高すぎるものは、化合物（３）の入手が困難であり、価格が高く、経済的ではない問題がある。

さらに、化合物（３）の分子量は２００～１０００であるのが、気相中での好ましくないフッ素化反応を防止し、液相フッ素化反応を円滑に行いうる点で好ましい。分子量が小さすぎると化合物（３）が気化しやすくなるため、液相でのフッ素化反応時に気相中で分解反応が起こるおそれがある。一方、分子量が大きすぎると化合物（３）の精製が困難になるおそれがある。

フッ素化反応の反応形式は、バッチ方式であっても連続方式であってもよい。特に、反応収率と選択率の点から、連続方式が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても、連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用してもよい。

フッ素化反応においては、化合物（３）中の水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを仕込むのが好ましく、特に１．５倍当量以上（すなわち、１．５倍モル以上）となるようにフッ素ガスを使用するのが選択率の点から好ましい。フッ素ガスは、反応の開始時点から終了時点まで常に過剰当量を保つのが好ましい。そのためには、フッ素を溶解させた液相に、化合物（３）を導入するのが好ましい。

液相フッ素化反応の反応温度は、通常は－６０℃以上かつ化合物（３）の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から－５０℃～＋１００℃が特に好ましく、－２０℃～＋５０℃がとりわけ好ましい。フッ素化反応の反応圧力は、０～２ＭＰａが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

さらに、液相フッ素化反応においてはフッ素化を効率的に進行させるために、

反応系中にC-H結合含有化合物を添加する、または、紫外線照射を行う、のが好ましい。

C-H結合含有化合物としては、芳香族炭化水素が好ましく、とりわけベンゼン、トルエン等が好ましい。該C-H結合含有化合物の添加量は、化合物(3)中の水素原子に対して0.1~10モル%であるのが好ましく、特に0.1~5モル%であるのが好ましい。C-H結合含有化合物は、反応系中にフッ素ガスが存在する状態で添加するのが好ましい。さらに、C-H結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧するのが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01~5 MPaが好ましい。

フッ素化反応においては、HFが副生するため、副生したHFを除去する目的で反応系中にHFの捕捉剤を共存させる、または反応器ガス出口でHF捕捉剤と出口ガスを接触させるのが好ましい。該HF捕捉剤としては、前述のものと同様の例が挙げられ、NaFが好ましい。

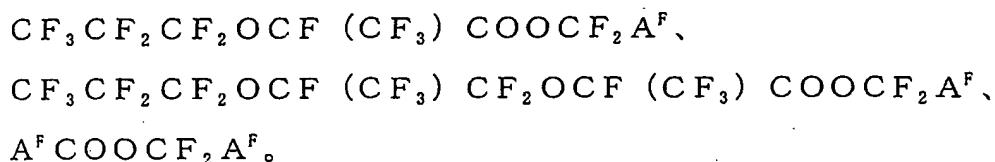
反応系中にHF捕捉剤を共存させる場合の量は、化合物(3)中に存在する全水素原子量に対して1~20倍モルが好ましく、1~5倍モルが好ましい。

フッ素化反応で得た化合物(4)を含む粗生成物は、そのまま次の工程に用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

化合物(4)は、化合物(3)がフッ素化された化合物であり、化合物(3)がペルフルオロ化された化合物であるのが好ましい。

フッ素反応ではC-HがC-Fに変換される反応や不飽和結合にフッ素が付加する反応がおこる。生成する化合物(4)中の A^F はAに対応する基であり、 R^{CF} は R^C に対応する基であり、これらの基においてはフッ素化反応の前後で炭素原子の並び方に変更はなく、化合物(3)に対応する化合物が得られる。ただし、化合物(3)中に炭素-炭素不飽和結合がある場合には、不飽和結合の1個以上

にフッ素原子が付加して結合状態が変化していてもよい。 R^{CF} としては、前記 R^C と同様の基が好ましく、ペルフルオロ 1 価有機基が特に好ましく、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、またはペルフルオロテトラヒドロフラニル基、がとりわけ好ましい。化合物（4）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、 A^F は前記と同じ意味を示す。



化合物（4）は、エステル結合の分解反応によって、 X がフッ素原子である化合物（5）に変換される。エステル結合の分解反応は、加熱する方法、または、求核剤の存在下もしくは求電子剤と反応させることにより実施できる。加熱する方法でエステル結合の分解反応を行う場合には、化合物（4）の沸点と安定性により反応の形式を選択できる。

化合物（4）が気化しやすい化合物である場合には、気相で連続的に分解させて、得られた化合物（5）を含む出口ガスを凝縮、回収する気相法で実施するのが好ましい。気相法の反応温度は $50 \sim 350^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ が特に好ましく、とりわけ $150 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましい。また、気相法においては、直接は関与しない不活性ガスを反応系中に共存させてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、二酸化炭素ガス等が挙げられる。不活性ガスの量は化合物（4）に対して $0.01 \sim 50\%$ 程度が好ましい。不活性ガスの量が多いと、生成物の回収量が低減することがある。

エステル結合の分解反応を気相法で行う場合には、管型反応器を用いるのが好ましい。管型反応器を用いる場合は、滞留時間を空塔基準で 0.1 秒 ~ 10 分程

度にするのが好ましい。管型反応器を用いた気相反応においては、反応を促進させる目的で、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填するのが好ましい。反応圧力は特に限定されないが、化合物（４）が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を行うのが好ましい。一方化合物（４）が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

一方、化合物（４）が気化しにくい化合物である場合には、反応器内で液のまま加熱する液相法を採用するのが好ましい。該方法の反応圧力は限定されない。フッ素化環状エーテル（５）を含む生成物は、加熱終了後に反応器中から一括して抜き出してもよいが、フッ素化環状エーテル（５）は化合物（４）よりも低沸点になることから、気化させて連続的に抜き出す方法によるのが好ましい。液相法の反応温度は $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、液相法は、溶媒を存在させてもさせなくてもよく、溶媒を存在させないのが容積効率や副生物抑制の観点から好ましい。

エステル結合の分解反応を液相中で求核剤または求電子剤と反応させる方法で行う場合には、該反応には溶媒を存在させても存在させなくてもよく、溶媒を存在させないのが、容積効率や副生物抑制の観点から好ましい。求核剤としてはフッ素アニオン（ F^{-} ）が好ましく、特にアルカリ金属フッ化物由来のフッ素アニオンが好ましい。アルカリ金属フッ化物としては、 NaF 、 KF 、 CsF が好ましく、経済性の面から NaF が特に好ましい。求核剤は触媒量を用いても、過剰を用いてもよい。求核剤の量は化合物（４）に対して $1\sim 500$ モル％が好ましく、 $10\sim 100$ モル％が特に好ましく、とりわけ $5\sim 50$ モル％が好ましい。反応温度の下限は -30°C が好ましく、上限は溶媒の沸点または化合物（４）の沸点が好ましい。通常反応温度は $-20^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。この方法においても、生成する化合物（５）を連続的に取り出しながら反応を実施する

のが好ましい。

エステル分解反応の反応生成物中には、化合物(5)とともに化合物(2a)が含まれる。化合物(2a)が化合物(5)と異なる化合物である場合には、化合物(2a)は化合物(5)から分離して、他の用途に用いることができる。化合物(2a)は、他の有用な化合物に変換しうる有用な中間体である。

また、化合物(2a)を、化合物(1)とエステル化反応させる化合物(2)に用いてエステル化反応を行ったときには、化合物(3)が製造でき、該化合物(3)からは前述の方法により化合物(5)が製造できる。たとえば、化合物(2a)は化合物(2)における R^C が R^{CF} であり、Xがフッ素原子である化合物である。この化合物(2a)を化合物(2)として再利用することにより、化合物(5)を製造できる。

本発明においては、化合物(5)を熱分解する。熱分解の反応条件は特に制限されない。たとえば、熱分解反応は、気相での熱分解反応により実施するのが好ましい。

化合物(5)のXがフッ素原子である場合には、気相熱分解反応の反応温度は、 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、 $280 \sim 350^\circ\text{C}$ がより好ましい。また、Xが $-O^-M^+$ である場合には、気相熱分解反応における反応温度は、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $200 \sim 280^\circ\text{C}$ がより好ましい。気相熱分解反応における反応温度が低すぎると、変換率が低くなる傾向がある。一方、気相熱分解反応における反応温度が高すぎると、目的とする化合物以外の生成量が増加する傾向がある。

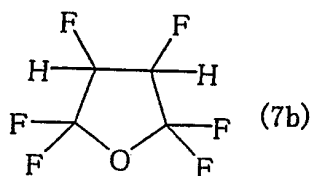
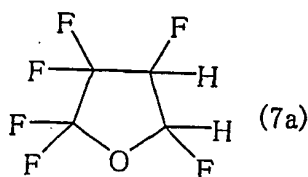
化合物(5)の熱分解反応では、脱COFX反応が起こり、フラン環中に二重結合が形成し、化合物(6a)または化合物(6b)が生成する。さらにこれらの化合物において、さらに二重結合の転移反応が起こり化合物(6a)からは化合物(6b)が、化合物(6b)からは化合物(6a)が生成しうる。たとえば、2位に $-COF$ が結合する化合物(5)の熱分解反応においては、化合物(6

a) が生成し、また 3 位に $-\text{COF}$ が結合する化合物 (5) の熱分解反応では、化合物 (6 b) が生成する。さらに生成物の一部において二重結合の転移反応が起こると、生成物は化合物 (6 a) と化合物 (6 b) の 2 種になりうる。また、熱分解反応では、通常は 2 種の化合物が生成する。特に X が $-\text{O}^-\text{K}^+$ で表される化合物 (5) からは化合物 (6 b) が、X が $-\text{O}^-\text{Na}^+$ で表される化合物 (5) からは化合物 (6 a) が、優先的に生成する傾向がある。

熱分解反応の生成物の組成は、反応条件等により変化しうる。生成物が化合物 (6 a) と化合物 (6 b) の両方である場合の、組成は特に限定されない。

化合物 (6 a) と化合物 (6 b) は、そのまま、目的とする用途に用いてもよいが、通常の場合には、他の化合物に変換して用いる。また、2 種の化合物が生成した場合には、化合物 (6 a) と化合物 (6 b) とを分離精製した後に他の化合物に変換してもよいが、化合物 (6 a) と化合物 (6 b) とは沸点が近く、分離に手間がかかることから、これらを分離せずに他の化合物に変換するのが好ましい。

さらに本発明においては、化合物 (6 a) および化合物 (6 b) から選ばれる 1 種以上の化合物に還元反応を行うことによって、化合物 (6 a) が還元された下記化合物 (7 a)、および化合物 (6 b) が還元された化合物 (7 b) から選ばれる 1 種以上のフッ素化飽和環状エーテルを得ることができる。



還元反応では、化合物 (6 a) や化合物 (6 b) の炭素-炭素不飽和二重結合に水素原子が付加する。この還元反応は、水素を用いて行うのが好ましく、触媒

の存在下に水素を用いて行うのが特に好ましい。触媒としては、金属担持触媒が好ましい。金属担持触媒は、金属を担体に対して0.5～5重量%、好ましくは1～3重量%担持させた触媒であるのが好ましい。さらに金属担持触媒としては、活性炭に金属を担持させた触媒であるのが好ましく、パラジウムを担持した活性炭触媒、主成分であるパラジウムとパラジウム以外の8属元素を担持した活性炭触媒、またはAuを担持した活性炭触媒であるのが特に好ましい。

ここで、パラジウム以外の8属元素としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Ir、およびPtから選ばれる1種以上が好ましい。パラジウム以外の8属元素の量は、パラジウムに対して0.01～50質量%が好ましい。担体が活性炭である場合には、鉱物質を原料とする活性炭よりも植物質を原料とする活性炭が好ましく、特にヤシガラ活性炭が好ましい。担体の形状は、長さ約2～5mm程度の成形炭、約4～50メッシュ程度の破碎炭、粒状炭等の形状を採用でき、4～20メッシュ程度の破碎炭、または長さ約2～5mm程度の成形炭が好ましい。

活性炭に金属を担持させた触媒は、金属成分を担体に担持させた後、乾燥し、さらに水素で還元して活性化する方法により調製するのが好ましい。該方法で調製された触媒は、耐久性が高く、長時間使用しても活性化を必要としない利点がある。活性化させる場合には、100～300℃（特には200～300℃）で水素還元する方法によるのが好ましい。

水素の量は、還元反応の基質の総量から化学量論量に対して、2倍モル以上であるのが好ましく、さらに3～8倍モルであるのが、高い収率で目的化合物が得られることから好ましい。

還元反応の温度は、常圧において130～250℃が好ましく、特に150～200℃が好ましい。反応圧力は特に限定されない。還元反応の反応時間は、触媒に対する接触時間で4～60秒が好ましく、特に8～40秒が好ましい。さらに、還元反応は、過剰の温度上昇を制御するために、窒素などの不活性ガスで水

素を希釈しながら実施してもよい。

該還元反応において、化合物（6 a）を還元した場合には化合物（7 a）が、化合物（6 b）を還元した場合には化合物（7 b）が、化合物（6 a）と化合物（6 b）を還元した場合には化合物（7 a）と化合物（7 b）からなる生成物が生成する。還元反応の生成物の組成は、還元反応の基質の組成により変化する。

還元反応の生成物が化合物（7 a）と化合物（7 b）からなる場合には、これらをそのまま目的とする用途に用いてもよく、または分離してもよい。化合物（7 a）と化合物（7 b）とは沸点が異なることから、これらを分離する場合には、蒸留法により分離するのが好ましい。また、熱分解反応の生成物が化合物（6 a）と化合物（6 b）である場合に、還元反応で得たい化合物が化合物（7 a）である場合には、還元反応後に蒸留分離をして化合物（7 a）を得るのが好ましい。

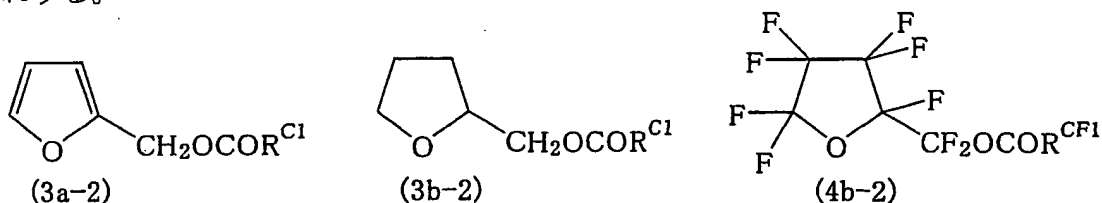
本発明の製造方法により得られる、化合物（6 a）、化合物（6 b）、化合物（7 a）、および化合物（7 b）は、クロロフルオロカーボン類の代替化合物として優れた特性を持ち、オゾン破壊係数がゼロであり、地球温暖化係数もきわめて小さい化合物である。これらの化合物またはこれらの化合物の1種以上からなる混合物は、機能剤として有用な化合物である。

機能剤としては、冷媒、洗浄剤、水切り乾燥溶剤、溶剤、重合溶剤、ドライエッチング剤、樹脂の発泡剤等が挙げられる。このうち、化合物（6 a）および化合物（6 b）から選ばれる1種または2種のフッ素化不飽和環状エーテルを含む機能剤は、水切り乾燥溶剤、ドライエッチング剤、または洗浄剤として用いるのが好ましい。また、化合物（7 a）および化合物（7 b）から選ばれる1種または2種のフッ素化飽和環状エーテルを含む機能剤、特に化合物（7 a）を含む機能剤は、ドライエッチング剤として用いるのが好ましい。

本発明のフッ素化環状エーテルの構造中には酸素原子が存在することから、こ

れをドライエッチング剤として用いた場合には、ドライエッチング中の酸素添加操作を省略できる利点がある。

さらに、本発明によれば、該機能剤の中間体として有用な下記化合物が提供される。

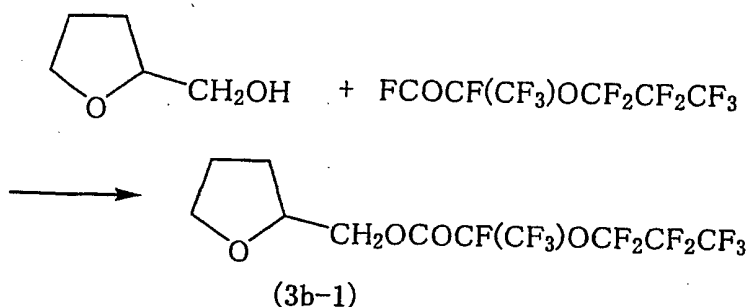


ただし、 R^{C1} および R^{CF1} は、それぞれ、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基、またはペルフルオロテトラヒドロフラニル基、を示す。 R^{C1} および R^{CF1} としては、炭素数 1～20 の基が好ましく、特に、炭素数 1～10 の基が好ましい。さらに R^{C1} および R^{CF1} としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル基）、が好ましい。

実施例

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、ガスクロマトグラフィ質量分析をGC-MSと記す。また、GCのピーク面積比より求まる純度をGC純度、収率をGC収率と記す。NMRスペクトルのピーク面積比より求まる収率をNMR収率と記す。また、テトラメチルシランをTMS、 CCl_2FCClF_2 をR-113と記す。また、NMRスペクトルデータは、みかけの化学シフト範囲として示した。

〔例1〕エステル化工程による化合物（3b-1）の製造例



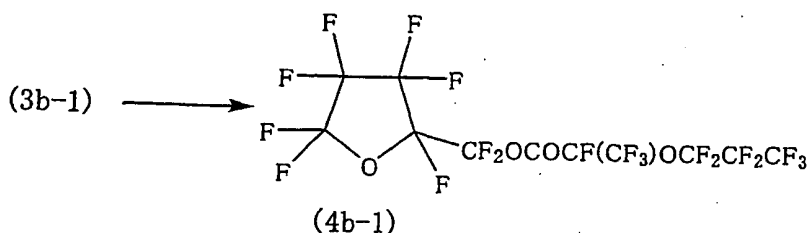
2-テトラヒドロフルフリルアルコール (20 g) とトリエチルアミン (21.8 g) をフラスコに入れ、氷浴下撹拌した。FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ (71.5 g) を内温を10℃以下に保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間撹拌し、水 (50 mL) を内温15℃以下で加えた。

得られた粗液を分液し、下層を水 (50 mL) で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。減圧蒸留で目的のエステル化合物 (66.3 g) を88～89℃/2.7 kPa (絶対圧) の留分として得た。GC純度は98%であった。NMR分析により化合物 (3b-1) の生成を確認した。

¹H-NMR (300.4 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1.60～1.73 (m, 1H), 1.86～2.10 (m, 3H), 3.76～3.91 (m, 2H), 4.14～4.22 (m, 1H), 4.28～4.47 (m, 2H)。

¹⁹F-NMR (282.7 MHz, CDCl₃, CFC1₃) δ (ppm) : -79.9 (1F), -81.3 (3F), -82.1 (3F), -86.4 (1F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例2] フッ素化工程による化合物 (4b-1) の製造例



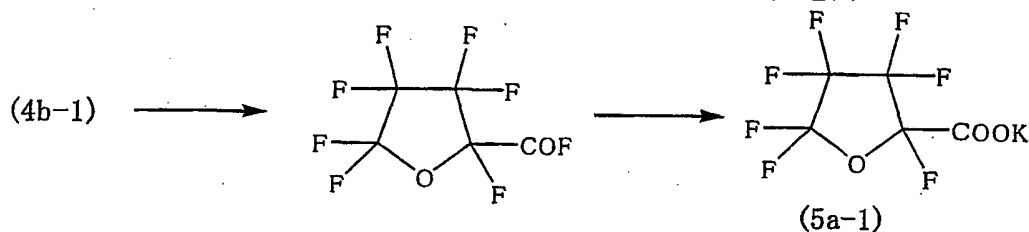
500 mLのニッケル製オートクレーブに、R-113 (313 g)を加えて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および10℃に保持した冷却器を直列に設置した。なお、-10℃に保持した冷却器からは凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。窒素ガスを1.0時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速8.08 L/hで1時間吹き込んだ。つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、例1で得た化合物(3b-1) (5.01 g)をR-113 (100 g)に溶解した溶液を4.7時間かけて注入した。

つぎに、フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、ベンゼン濃度が0.01 g/mLのR-113溶液(9 mL)を25℃から40℃にまで昇温しながら注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入り口バルブを閉めて、0.4時間攪拌を続けた。つぎに圧力を常圧にし、反応器内温度を40℃に保ちながら、上記のベンゼン溶液(6 mL)を注入し、オートクレーブのベンゼン注入口を閉め、さらにオートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.20 MPaになったところでオートクレーブのフッ素ガス入り口バルブを閉めて、0.4時間攪拌を続けた。さらに、同様の操作を3回くり返した。ベンゼンの注入総量は0.33 g、R-113の注入総量は33 mLであった。さらに、窒素ガスを1.0時間吹き込んだ。目的物を¹⁹F-NMRで定量したところ、化合物(4b-1)の生成が確認され、その収率は64%であった。

¹⁹F-NMR (376.0 MHz、CDCl₃、CFCl₃) δ (ppm) : -80.3 (1F), -81.9 (3F), -82.1 (3F), -83.5~-84.8 (2F), -85.5~-88.0 (3F), -126.5 (1F), -127.4 (1F), -128.1 (1F), -130.2 (2F), -13

0. 4 (1 F), -1 3 2. 2 (1 F), -1 3 5. 8 (1 F)。

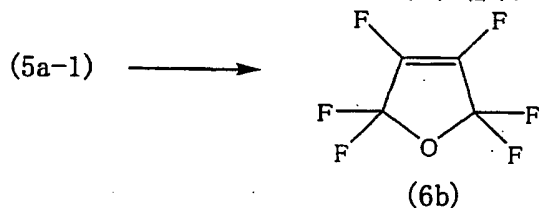
〔例 3〕 エステル分解工程による化合物 (5 a-1) の製造例



例 2 で得た化合物 (4 b-1) (2. 1 g) を Na F 粉末 (0. 0 2 g) と共にフラスコに仕込み、激しく攪拌を行いながらオイルバス中で 1 4 0℃ で 1 0 時間加熱した。フラスコ上部には 2 0℃ に温度調節した還流器を設置した。冷却後液状サンプル (2. 0 g) を回収した。回収した液状サンプルを、化合物 (4 b-1) の 2. 5 倍モル量の KOH を含む KOH 水溶液中で反応させ、水を除去することによって化合物 (5 a-1) を得た。

〔例 4〕 化合物 (6 b) の製造例

例 3 で得た化合物 (5 a-1) を文献 (Z h. O r g. K h i m. , 1 9 7 7, 1 3 (1 2), 2 5 7 3) と同様の方法で K_2CO_3 とともに 2 2 5℃ に加熱したところ、化合物 (6 b) を主生成物として得た。化合物 (6 b) の収率は、7 1. 2% であった。生成物中には、化合物 (6 a) の存在も認められた。



〔例 5〕 還元工程による化合物 (7 b) の製造例

例 1 ~ 4 の反応を繰り返すことによって得られた化合物 (6 b) を用いて、還元反応を行った。

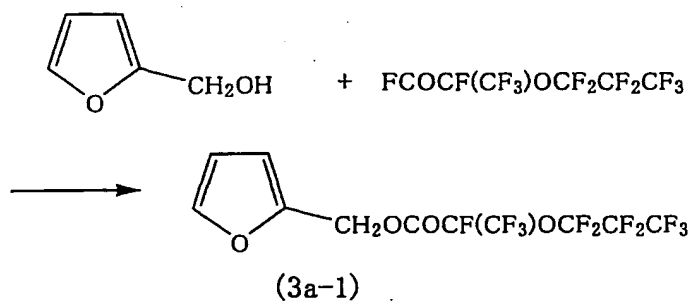
表 1 に示す触媒 (1 0 0 mL) インコネル 6 0 0 製の反応管 (直径 1 / 2 イン

チ、長さ1 m) に充填し、これを外部から過熱して120℃に保ち、化合物(6 b) を0.2 mol/hの流速で導入し、同時に水素を1.0 mol/hの流速で導入して反応を行った。反応器の出口ガスをGCで分析した結果、化合物(7 b) がそれぞれ下表1に示した成績で得られた。なお、触媒はいずれもヤシガラ破砕炭100質量部に対して金属成分2質量部を担持させたものを用いた。

[表1]

還元例	触媒 (モル比)	化合物 (6 b) の反応率	化合物 (7 b) の選択率
1	Pd	100%	95%
2	Pd-Pt (10:1)	100%	96%
3	Pd-Au (10:1)	100%	98%

[例6] エステル化工程による化合物(3a-1)の製造例

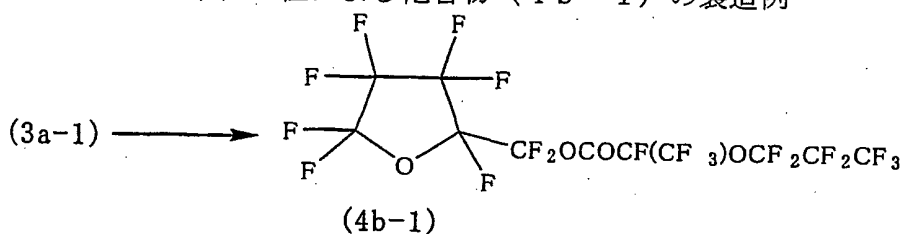


例2における2-テトラヒドロフルフルアルコール(20 g)を2-フルフルアルコール(21 g)に変えること以外は例1と同様にエステル化工程を行い化合物(3a-1)の生成を確認した。

^{19}F -NMR (282.7 MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm) : -79.9 (1F), -81.3 (3F), -82.1 (3F), -86.4 (1

F), -129.5 (2F), -131.5 (1F)。

[例7] フッ素化工程による化合物 (4b-1) の製造例

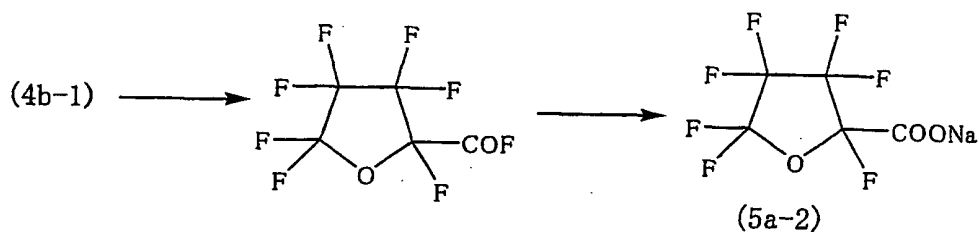


例2における化合物 (3b-1) を例6で得た化合物 (3a-1) 5.5g に変えること以外は、例2と同様にしてフッ素化工程を行った。

反応後のフッ素化物を ^{19}F -NMRで定量したところ、化合物 (4b-1) の生成が確認され、その収率は64%であった。

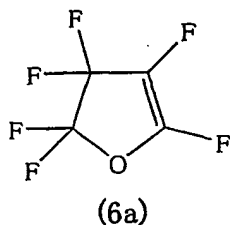
^{19}F -NMR (376.0MHz、 CDCl_3 、 CFCl_3) δ (ppm) : -80.3 (1F), -81.9 (3F), -82.1 (3F), $-83.5 \sim -84.8$ (2F), $-85.5 \sim -88.0$ (3F), -126.5 (1F), -127.4 (1F), -128.1 (1F), -130.2 (2F), -130.4 (1F), -132.2 (1F), -135.8 (1F)。

[例8] エステル分解工程による化合物 (5a-2) の製造例



例3におけるKOHをNaOHに変えること以外は例3のエステル分解工程と同様に反応を行い化合物 (5a-2) を得た。

[例9] 化合物 (6a) の製造例



例4における化合物(5a-1)を、例8で得た化合物(5a-2)に変え、 K_2CO_3 を Na_2CO_3 に変えること以外は例4と同様に反応を行い主成分として化合物(6a)を得た。化合物(6a)の収率は、61.0%であった。また、生成物中には化合物(6b)の生成も認められた。

〔例10〕還元工程による化合物(7a)の製造例

例6～9の反応を繰り返すことによって得た化合物(6a)を、化合物(6b)を含むまま用いて、表2に示す触媒の存在下に例5と同様に還元工程を行い、化合物(7a)を得た。反応器の出口ガスをGCで分析した結果を下表2に示す。出口ガス中には、化合物(7b)の存在も認められた。

〔表2〕

還元例	触媒(モル比)	化合物(6a)の 反応率	化合物(7a)の 選択率
1	Pd	100%	94%
2	Pd-Pt(10:1)	100%	95%
3	Pd-Au(10:1)	100%	98%

〔例11〕ドライエッチング剤としての評価例

(例11-1) 平行平板型プラズマエッチング装置中に、酸化シリコン膜を表面に形成した直径150mmのシリコンウエハーをセットし、系内を真空にした後、例4の生成物から蒸留して得た化合物(6b)をガス化させて、5.0ml/分(ガス温度20℃)にて導入した。系内の圧力を39.9Pa(絶対圧)に設定し、プラズマ密度 10^9 cm^{-3} のプラズマを60秒間照射してエッチング実験を行った。エッチング速度はウエハー上の任意の3点の膜圧をエッチング前後で

測定し、3点のエッチング速度の平均が2000オングストローム/分以上を○、それ以下を×とした。結果は○であった。

(例11-2) 化合物(6a)を例9で得た化合物(6a)に変更すること以外、例11-1と同様の測定を行った。結果は○であった。

(例11-3) 比較例

化合物(6a)をオクタフルオロシクロペンテンに変更すること以外は、例11-1と同様の測定を行った。結果は×であり、エッチング反応は全く進まず、シリコンウエハー上に黄褐色の重合物がデポジットした。

[例12] 水切り乾燥剤としての評価例

ステンレスメッシュ(5cm×5cm)をあらかじめ洗浄し、つぎに水に浸漬したものを被洗浄物品とした。例10で合成した化合物(7a)を化合物(7b)を含むまま用いた。該化合物(7b)にエタノールを添加してエタノール濃度を5質量%に調整した混合溶剤を調製した。

つぎに、被洗浄物を30℃の混合溶剤に浸漬し、超音波を用いて1分間水切りを行った。次に化合物(7a)の蒸気ゾーンで30秒間蒸気洗浄を行った。蒸気洗浄後の乾燥性と、浸漬水切り後の混合溶剤の状態と、浸漬水切り時の混合溶剤の液面に浮上する水の状態を観察し、つぎのA～Dで判定した結果、Aであった。A；シミもなく完全乾燥である。B；乾燥しているがシミが若干あり。C；若干の水の残存あり。D；水が多く残存。

また、混合溶剤の状態を、つぎのA～Dで判定した結果、Aであった。A；濁りがない。B；若干白濁が感じられる。C；やや白濁。D；強く白濁。

また液面に浮上する水の状態を、つぎのA～Dで判定した結果、Aであった。A；速やかに浮上。B；やや浮上が遅い。C；浮上が遅い。D；水の浮上が極めて遅い。

[例13] 洗浄剤およびリンス剤としての評価例

予めよく洗浄したステンレスメッシュ(5cm×5cm)に、切削油(商品名

：ダフニカットAS-40H。出光興産社製）を塗布して、100℃で1時間加熱したものを被洗浄物品とした。

被洗浄物をイソドデカン（60℃）に30秒間浸漬洗浄し、次に例10で得た化合物（7a）を化合物（7b）を含むまま用いた。該化合物（7a）を用いて30℃で30秒間浸漬リンスして、最後に化合物（7a）の蒸気ゾーンで30秒間蒸気洗浄を行った。

切削油を塗布前と塗布後、また洗浄乾燥後の被洗浄物の質量測定結果から、切削油の残存率を算出し、また蒸気洗浄直後の被洗浄物の乾燥状態を観察し、つぎの基準で評価した結果、Aであった。油の残存率がA；0.1重量%未満、B；0.1重量%以上0.5重量%未満、C；0.5重量%以上2重量%未満、D；2重量%以上。また、乾燥状態をつぎの基準で評価した結果、Aであった。A；ただちに乾燥、B；ゆっくり乾燥、C；部分的に乾燥、D；乾燥できず。

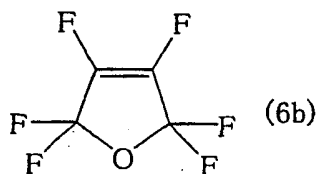
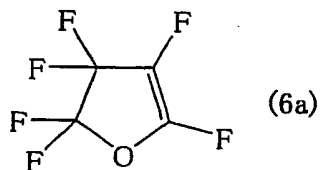
<産業上の利用可能性>

本発明は、工業的实施に適した方法であり、かつ、経済的に有利な方法で、収率よくフッ素化環状エーテルを製造する方法を提供する。本発明のフッ素化環状エーテルは、水切り乾燥溶剤、ドライエッチング剤、または洗浄剤等の機能剤として有用な化合物である。また本発明によれば、フッ素化環状エーテルの中間体として有用な新規な化合物が提供される。

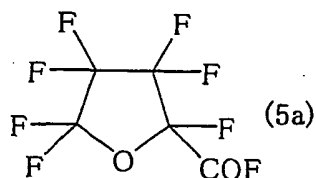
請求の範囲

1. 下式 (5) で表される化合物を熱分解して下式 (6 a) で表される化合物および下式 (6 b) で表される化合物から選ばれる 1 種以上のフッ素化不飽和環状エーテルを得ることを特徴とするフッ素化不飽和環状エーテルの製造方法。

ただし、 A^F はペルフルオロテトラヒドロフラン基を示す。X はフッ素原子または $-O^-M^+$ (ただし、 M^+ は対イオンを示す。) を示す。



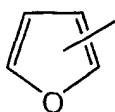
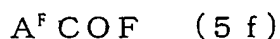
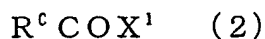
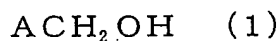
2. 式 (5) で表される化合物が、下式 (5 a) で表される化合物である請求項 1 に記載の製造方法。



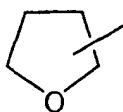
3. 式 (5) で表される化合物における X がフッ素原子である下式 (5 f) で表される化合物が、下式 (1) で表される化合物と下式 (2) で表される化合物を

反応させて下式(3)で表される化合物とし、該式(3)で表される化合物をフッ素化して下式(4)で表される化合物とし、該式(4)で表される化合物のエステル結合を分解反応させて得た化合物である請求項1または2に記載の製造方法。

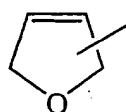
ただし、 A^F は前記と同じ意味を示す。 R^C は1価有機基を示す。 R^{CF} は R^C と同一の1価有機基、または、 R^C がフッ素化された1価有機基を示す。 X^1 はハロゲン原子を示す。 A は下式(1a)、下式(1b)、下式(1c)、および下式(1d)から選ばれる式で表される基、または該選ばれる式中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された式で表される基を示す。



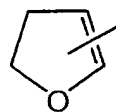
(1a)



(1b)



(1c)

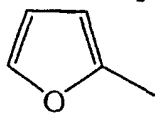
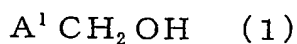


(1d)

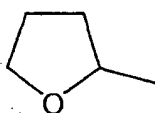
4. 式(1)で表される化合物が下式(1)で表される化合物であり、式(3)で表される化合物が下式(3)で表される化合物であり、式(4)で表される化合物における A^F が2-ペルフルオロテトラヒドロフラニル基あり、式(5f)で表される化合物が下式(5a)で表される化合物である請求項3に記載の製造方法。

ただし、 R^C は前記と同じ意味を示す。 A^1 は下式(1a-1)、下式(1b-1)、下式(1c-1)、および下式(1d-1)から選ばれる式で表される基、

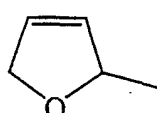
または該選ばれる式中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された式で表される基を示す。



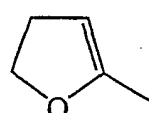
(1a-1)



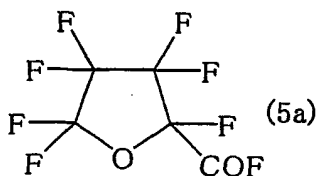
(1b-1)



(1c-1)



(1d-1)



(5a)

5. 式(3)で表される化合物が、式(4)で表される化合物のエステル結合を分解反応させた反応生成物から式(5)で表される化合物と下式(2a)で表される化合物を得て、該式(2a)で表される化合物を式(1)で表される化合物と反応させて得た化合物である請求項3または4に記載の製造方法。

ただし、 R^{CF} は前記と同じ意味を示す。

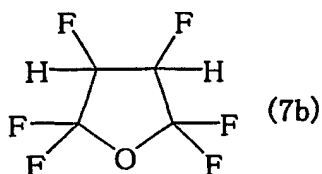
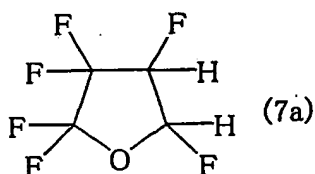
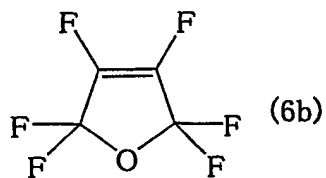
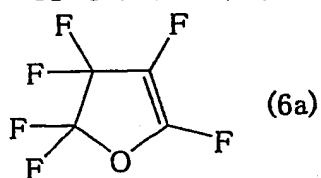
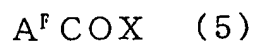


6. フッ素化を、液相中でフッ素と反応させることにより行う請求項3、4、または5に記載の製造方法。

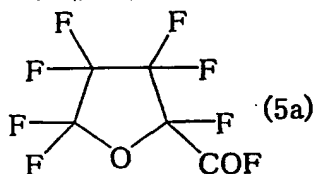
7. 下式(5)で表される化合物を熱分解して下式(6a)で表される化合物および下式(6b)で表される化合物から選ばれる1種以上の化合物を得て、つぎに該1種以上の化合物の還元反応を行って、式(6a)で表される化合物が還元された下式(7a)で表される化合物および式(6b)で表される化合物が還元

された式 (7b) で表される化合物から選ばれる 1 種以上のフッ素化飽和環状エーテルを得ることを特徴とするフッ素化飽和環状エーテルの製造方法。

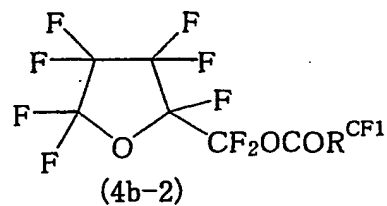
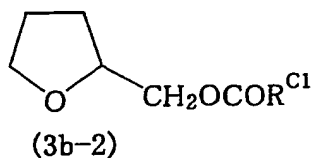
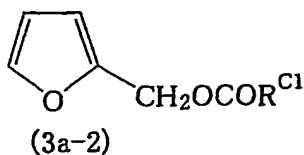
ただし、 A^F および X は、それぞれ前記と同じ意味を示す。



8. 式 (5) で表される化合物が下式 (5a) で表される化合物である請求項 7 に記載の製造方法。



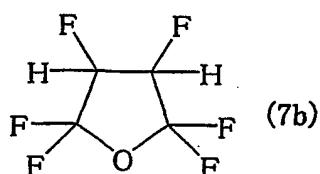
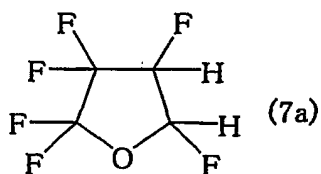
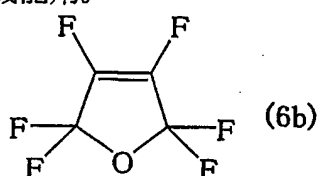
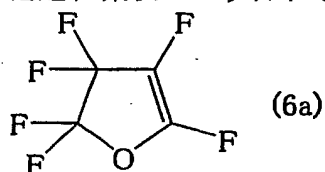
9. 下式で表されるいずれかの化合物。



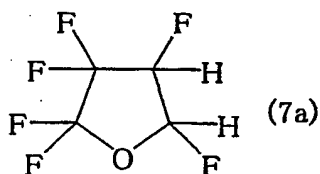
ただし、 R^{Cl} および R^{CF1} は、それぞれペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基、

またはペルフルオロテトラヒドロフラニル基を示す。

10. 下式(6a)で表される化合物および下式(6b)で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化不飽和環状エーテル、または、下式(7a)で表される化合物および下式(7b)で表される化合物から選ばれる1種以上のフッ素化飽和環状エーテル、を含む機能剤。



11. 下式(7a)で表される化合物を含む機能剤。



12. 水切り乾燥溶剤、ドライエッチング剤、または洗浄剤である請求項10または11に記載の機能剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D307/30, 307/18, 307/42, 307/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D307/30, 307/18, 307/42, 307/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), REGISTRY(STN), WPIDS(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Buddrus, Joachim; Herzog, Helmut, Oxidation of cyclic ethers by iodine tris (trifluoroacetate). Synthesis and NMR analysis of some diastereomeric 3-deoxypento-furanose derivatives, Chem. Ber. (1979), 112 (4), 1260-6, compound 2	9
A	JP 9-85752 A (Toshiba Corp.), 31 March, 1997 (31.03.97), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 April, 2002 (17.04.02)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2002 (30.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/01564

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07D307/30, 307/18, 307/42, 307/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07D307/30, 307/18, 307/42; 307/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Buddrus, Joachim; Herzog, Helmut, Oxidation of cyclic ethers by iodine tris(trifluoroacetate). Synthesis and NMR analysis of some diastereomeric 3-deoxypentofuranose derivatives, Chem. Ber. (1979), 112(4), 1260-6, 化合物 2	9
A	JP 9-85752 A (株式会社東芝) 1997. 03. 31, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 04. 02

国際調査報告の発送日

30.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内藤 伸一

4P

8615

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

